Ueber

Condensation von Furfurol mit Monochloraldehyd

und

Ein Beitrag zur Kenntniss der Nitrosobasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Der hohen philosophischen Facultät

der

königl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität

zu

Erlangen

vorgelegt

von

Paul Mehne
aus Schweidnitz i. Schl.

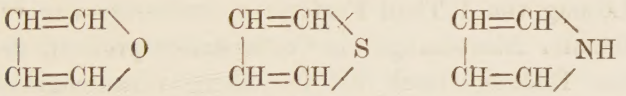
Erlangen 1888.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0209

Ueber Condensation von Furfurol mit Monochloraldehyd.

Den Uebergang von den sogenannten Fettverbindungen zu den Körpern der Benzolklasse bildet eine Gruppe von Verbindungen, welche, ähnlich den Lactonen, eine Kette von 4 Kohlenstoffatomen durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff geschlossen enthalten:



Furfuran Thiophen Pyrrol

In der That zeigen diese Körper in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten mit dem Benzolkern grosse Aehnlichkeit.

Vorzugsweise besitzt die erste der erwähnten Gruppen in dem Furfurol, dem Aldehyd der Brenzschleimsäure, einen ausserordentlich characteristischen Repräsentanten, sehr ähnlich dem Benzaldehyd. Vor Allem ist es die Eigenschaft der Aldehyde, mit anderen Verbindungen, mit oder ohne Wasseraustritt, Condensationsproducte zu bilden, welche dem Furfurol in hohem Grade zukommt und ihn in ausgedehntem Masse zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht hat.

Ganz besonderes Interesse aber erheischen diejenigen Condensationen von Aldehyden und Ketonen unter einander, welche unter dem Wasser abspaltenden Einfluss von verdünnter Natronlauge vor sich gehen. Ich brauche nur zu erinnern an die Ueberführung von Orthoamidobenzaldehyd in substituirte Chinoline durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen mittelst Natronlauge — um die interessantesten Beispiele hervorzuheben — und an die Umwandlung von Orthonitrobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge in Indigo.

Auch das Furfurol ist in dieser Beziehung bereits mehrfach untersucht worden.

J. G. Schmidt[1]) erhielt durch Eintragen von 2 Theilen Paraldehyd in eine mit Wasser verdünnte Lösung von 1 Theil Furfurol unter Zusatz von verdünnter Natronlauge ein Condensationsproduct, dessen Bildung durch die Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_4H_3O.CHO + CH_3CHO = C_4H_3O.CH:CH.CHO + H_2O$$

Dasselbe war mit Wasserdämpfen flüchtig und krystallisirte in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunct 51°. Die Verbindung reducirte Silberlösung beim Kochen unter Spiegelbildung und färbte fuchsinschweflige Säure roth. Die Aldehydnatur des neuen Körpers wurde noch deutlicher erwiesen, als es gelang, ihn durch Kochen mit Silberoxyd in wässriger Lösung zur entsprechenden Säure zu oxydiren, die sich identisch erwies mit der von Baeyer[2])

1) Ber. 13, 1343.
2) Ber. 10, 355.

aus Furfurol und Essigsäureanhydrid nach der Perkin'schen Reaction erhaltenen Furfuracrylsäure. Schmidt nannte daher den Aldehyd: Furfuracroleïn.

Derselbe [3]) dehnte seine Untersuchungen auf Propylaldehyd aus und erhielt auf dieselbe Weise den Furfurcrotonaldehyd:

$$C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COH$$

ein schwach gelbes Oel, welches in seinem Verhalten dem erst beschriebenen Aldehyd sehr ähnlich ist und durch Oxydation eine bei 107° schmelzende Säure liefert.

In einer weiteren Abhandlung [4]) beschreibt Schmidt die Einwirkung von Aceton auf Furfurol bei Gegenwart von Natronlauge, und war das Resultat ein bei 37,5° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 229° unter bedeutender Zersetzung siedete. Der Analyse zufolge nahm er an, dass es sich gebildet habe durch Zusammentreten von 3 Mol. Furfurol mit 2 Mol. Aceton unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und der Formel $C_{21}\ H_{20}\ O_6$ entspreche.

Die Untersuchung von Claisen [5]) legte jedoch klar, dass das mit Aether ausgeschüttelte Condensationsproduct, nach dem Abdunsten des Aethers, sich bei 33—34 mm Druck unzersetzt destilliren liess, und bei 135—137° ein Product überging, dessen Analyse auf die einfache Formel

$$C_4H_3O\,CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$$

3) Ber. 14, 575.
4) Ber. 14, 1459.
5) Ber. 14, 2469.

stimmte, dasselbe mithin als Monofurfurylidenaceton anzusprechen sei.

Der genannte Forscher[6]) zeigte weiter, dass dieselbe Reactton auch zur Darstellung der disubstituirten Acetone sehr geeignet sei, wenn man statt wässriger Lösung eine alkoholische anwendet, indem die in wässriger Lösung sich abscheidende Monoverbindung gelöst bleibt und bei genügendem Ueberschuss von Aldehyd in die Doppelverbindung übergeht. Nach dieser Methode gelang es auch, zwei verschiedene Aldehydreste einzuführen und Verbindungen folgender Constitution zu erhalten:

Difurfuralaceton: $CO\begin{cases}CH : CHC_4H_3O\\CH : CHC_4H_3O\end{cases}$

Benzalfurfuralaceton: $CO\begin{cases}CH : CH \cdot C_6H_5\\CH : CH \cdot C_4H_3O\end{cases}$

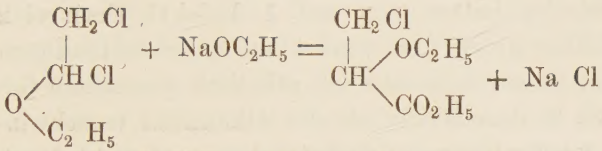
Auf Veranlassung des Herrn Professor Tiemann versuchte ich nun die Condensation von Furfurol mit Monochloraldehyd, deren Resultate ich mir in Folgendem mitzutheilen gestatte.

Zur Darstellung des Monochloraldehyds ging ich von dem Bichloräther aus, indem ich selbigen nach dem Vorgang von Lieben[7]) durch Eintragen von Natriumaethylat in Monochloracetal überführte:

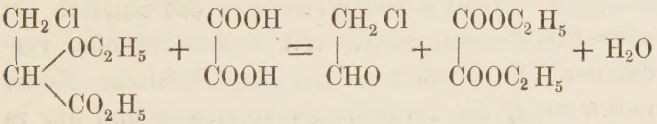
---

6) Ann. 218, 126.

7) Ann. 146, 193.



Nach der Vorschrift von Konrad Natterer[8]) gelangte ich zum Monochloraldehyd durch Destillation des Monochloracetals mit entwässerter Oxalsäure:



Das Destillat wurde durch wiederholtes Fractioniren gereinigt und der bei 87—91° übergehende Monochloraldehyd für die Untersuchungen verwandt. Derselbe bildet eine glycerinartige, wasserhelle Flüssigkeit von ausserordentlich stechendem Geruch. Die Herstellung eines reinen Productes, wie man es nach dem Vorschlage von Konrad Natterer durch Ueberführung des Rohproductes in das krystallisirte Polymere und nachherige Destillation des letzteren gewinnen kann, ist für die nachstehenden Versuche nicht unbedingt erforderlich.

α Chlorfurfuracroleïn.

$C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot CHO$

Eine wässrige Auflösung von Furforol (1 : 200) wird auf 50—60° erwärmt und allmählich mit einer wässrigen Lösung von Monochloraldehyd (1 : 40)

8) Monatsh. f. Ch. 1882, III, 445.

vermischt, indem man auf 1 Molekül Furfurol 2 Moleküle Aldehyd anwendet und unter beständigem Schütteln zu dem schwach alkalisch gemachten Gemisch in dem Masse, als die Alkalinität verschwindet, wieder 10procentige Natronlauge zuträufeln lässt. Es tritt alsbald eine milchige Trübung ein und im Verlauf der Reaction beginnt sich am Boden ein braunes Oel auszuscheiden. Nach Zusatz der ganzen Menge des Aldehyds erwärmt man das Gemisch bis nahe zum Sieden, säuert mit Weinsäure oder verdünnter Schwefelsäure an und lässt erkalten. Es ist nothwendig, die Natronlauge vorsichtig und nur in kleinen Portionen zufliessen zu lassen, wie überhaupt die Operation möglichst schnell auszuführen, damit sich nicht grössere Mengen von Aldehydharzen bilden, welche die Reingewinnung des krystallisirten Condensationsproductes erschweren.

Aus der angesäuerten Lösung scheiden sich kleine, braune Oeltröpfchen in reichlicher Menge ab, welche beim Erkalten zu einer dunklen, harzigen Masse erstarren. Nach zwölfstündigem Stehen erscheinen auch lange, nadelförmige Krystalle in der Flüssigkeit. Man gewinnt das Reactionsproduct rein, indem man im Dampfstrom übertreibt. Anfangs geht eine ölige Flüssigkeit über, etwas Furfurol und unveränderter Monochloracetaldehyd, alsbald jedoch beginnen die gelben Oeltröpfchen krystallinisch zu erstarren. Man unterbricht die Operation, wenn die übergetriebene Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Im Rückstand bleibt eine bräunliche Lösung und eine dunkelgefärbte, zähe, harzige Masse.

Das Destillat scheidet bei längerem Stehen, zumal unter Abkühlung, noch mehr von dem krystallisirten Condensationsproduct in feinen, schwach gelben Nadeln ab. Um auch die letzten Spuren zu gewinnen, saugt man die Krystalle ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein helles, allmählich sich dunkel färbendes Oel, das bei längerem Stehen zu langen Nadeln erstarrt.

Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt etwa 8—9 % der theoretischen. Die Condensation erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_4H_3O \cdot CHO + CH_2Cl \cdot CHO = C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot CHO + H_2O$$

Die in gelben Krystallen gewonnene Substanz zeigt die characteristischen Reactionen der Aldehyde. Sie reducirt Febling'sche Lösung, ferner ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, und eine durch schweflige Säure entfärbte Rosanilinlösung wird nach kurzer Zeit geröthet.

Das α Chlorfurfuracroleïn ist löslich in heissem Wasser, in Aether und Alcohol, Benzol, Ligroin und Chloroform. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin gewinnt man es in hellgelben, glänzenden, breiten Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine tief grüne Farbenreaction, eine Auflösung von salzsaurem Anilin bewirkt ebenfalls grüne Färbung, die allmählich, schnell beim Erwärmen, in eine rothbraune übergeht. Die Substanz besitzt einen stechenden Geruch und ist ziemlich leicht flüchtig, schon beim Stehen über Schwefelsäure wird letztere grün gefärbt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1730 gr Substanz lieferte
0,3436 gr Kohlensäure und
0,0540 gr Wasser.

II. 0,1245 gr Substanz lieferte
0,2445 gr Kohlensäure und
0,0390 gr Wasser.

III. 0,1545 gr Substanz gab
0,1420 gr Chlorsilber.

	Berechnet für $C_7H_5ClO_2$		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_7	= 84	= 53,67	54,17	53,56	—
H_5	= 5	= 3,20	3,37	3,48	—
Cl	= 35,5	= 22,68	—	—	22,65
O_2	= 32	= 20,45	—	—	—
	156,5	100,00			

Phenylhydrazinderivat des α Chlorfurfuracroleïns.

$C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot CH : N_2HC_6H_5$.

Diese Verbindung erhält man, indem man zu dem eben beschriebenen, in wenig Alcohol gelösten Aldehyd die äquimoleculare Menge Phenylhydrazin setzt und das Gemisch erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydrazinderivat in goldgelben Blättchen aus, welche man schnell von der Mutterlauge trennt und mit wenig kaltem Alcohol nachwäscht. Man trocknet die Verbindung im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure und schützt dieselbe zweckmässig durch Umkleiden der Glocke

mit schwarzem Papier vor der Einwirkung des Lichtes, da sie sich sonst rasch bräunt.

Das Phenylhydrazinderivat beginnt um 142° sich zu zersetzen, wird braun, schliesslich schwarz und schmilzt um 157°.

Es ist löslich in Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Die Analyse ergab:

I. 0,165 gr Substanz lieferte
0,3855 gr Kohlensäure und
0,072 gr Wasser.

II. 0,1835 gr Substanz lieferte
0,4240 gr Kohlensäure und
0,0785 gr Wasser.

III. 0,1365 gr Substanz gab
13,5 ccm Stickstoff bei
768,3 mm Barom. und 18° C.

IV. 0,3394 gr Substanz gab
0,1935 gr Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}OClN_2$		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{13}	= 156	= 63,28	63,72	63,03	—	—
H_{11}	= 11	= 4,46	4,85	4,75	—	—
O	= 16	= 6,50	—	—	—	—
Cl	= 35,5	= 14,40	—	—	—	14,10
N_2	= 28	= 11,36	—	—	11,55	—
	246,5	100,00				

α Chlorfurfuracroleïnaldoxim.

C_4H_3O . CH : CCl . CH : NOH.

α Chlorfurfuracroleïn und salzsaures Hydroxylamin werden in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alcohol in molecularen Mengen gelöst. Dazu fügt man eine Lösung der äquivalenten Menge reiner Soda, um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen. Man lässt alsdann das Gemisch erkalten und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei sich das gebildete Aldoxim in langen, schwach röthlich gefärbten Nadeln abscheidet, die man filtrirt. Durch Eindampfen des Filtrates wird eine weitere Menge des Aldoxims gewonnen.

Dasselbe wird behufs Reinigung in Kalilauge gelöst und daraus durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag ausgefällt, eine Operation, die man zweckmässig wiederholt. Den abfiltrirten und gut ausgewaschenen Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alcohol um. Das Aldoxim wird so in kleinen, weissen, verfilzten Nädelchen erhalten, welche bei 164—165° schmelzen. Bei c. 110° beginnt der Körper etwas zu sublimiren, zersetzt sich aber dabei. Er ist löslich in heissem Wasser, Alcohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1884 gr Substanz lieferte
0,3406 gr Kohlensäure und
0,0686 gr Wasser.

II. 0,218 gr Substanz lieferte
0,3938 gr Kohlensäure und
0,0768 gr Wasser.
III. 0,1574 gr Substanz ergab
10,75 ccm Stickstoff bei
757,4 mm Barom. und 21° C.
IV. 0,1638 gr Substanz gab
0,1366 gr Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden:			
für $C_7H_6O_2ClN$			I.	II.	III.	IV.
C_7 = 84	= 48,98		49,30	49,27	—	—
H_6 = 6	= 3,50		4,04	3,94	—	—
O_2 = 32	= 18,66		—	—	—	—
Cl = 35,5	= 20,70		—	—	—	20,64
N = 14	= 8,16		—	—	8,27	—
171,5	100,00					

α Chlorfurfuracrylsäure:

$C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot COOH$.

Versuche, diese Säure aus dem zugehörigen Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung zu erhalten, waren ohne Erfolg, denn der Aldehyd wurde dabei entweder völlig zersetzt oder unverändert wiedergewonnen.

Es gelang jedoch, die Säure zu erhalten durch mehrtägiges Erhitzen des Aldehyds am Rückflusskühler in wässriger Lösung mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd. Allerdings war die Ausbeute sehr gering, denn ein grosser Theil des Aldehyds blieb immer unverändert. Nach beendeter Operation wurde die angesäuerte Oxydationsflüssigkeit mit

Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wiederholt mit concentrirter Natriumbisulfitlösung behandelt, um den unveränderten Aldehyd zu entfernen.

Die ätherische Lösung giebt die darin zurückgebliebene α Chlorfurfuracrylsäure beim Schütteln leicht an Sodalösung ab. Beim Ansäuern der durch Erwärmen von gelöstem Aether befreiten alkalischen Flüssigkeit fällt die Säure als hellgelber, flockiger Niederschlag. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle.

Die reine Verbindung bildet weisse, rosettenförmige Krystallbüschel. Sie ist löslich in heissem Wasser, Alcohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Ihr Schmelzpunct wurde um 142° beobachtet, nachdem die Substanz vorher zusammengesintert war.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine rothe Farbenreaction, die auf Zusatz von Wasser in gelb übergeht.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,1022 gr Substanz lieferte
0,1832 gr Kohlensäure und
0,0304 gr Wasser.

II. 0,1010 gr Substanz ergab
0,0846 gr Chlorsilber.

	Berechnet für $C_7H_5O_3Cl$		Gefunden: I.	II.
C_7	= 84	= 48,69	48,88	—
H_5	= 5	= 2,90	3,30	—
O_3	= 48	= 27,83	—	—
Cl	= 35,5	= 20,58	—	20,72
	172,5	100,00		

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure (Verhältn. 1 : 25) erzeugt

Kupfersulfat einen grünlichen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag;

Bleiacetat ruft eine weisse, flockige, in heissem Wasser lösliche Fällung hervor;

Silbernitrat giebt einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, beim Erkalten auskrystallisirend;

Eisenchlorid bewirkt einen rothbraunen Niederschlag;

Zinksulfat erzeugt eine weisse, gelatinöse Fällung, die beim Erwärmen deutlicher zum Vorschein kommt.

Ihre Salze mit Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich.

γ-Chlorfurfurpentinsäure.

$C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot COOH.$

Diese Säure wird erhalten, indem man 4 Theile α-Chlorfurfuracroleïn mit 3 Theilen wasserfreiem Natriumacetat und 5 Theilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wird in viel kaltes Wasser gegossen und erstarrt darin momentan zu gelb bis gelbbraun gefärbten Flocken. Um die Ausscheidung zu vollenden, lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht gut aus. Durch Behandeln desselben mit erwärmter Sodalösung geht fast die gesammte Menge

in Lösung; im Rückstand bleiben nur unbedeutende Antheile eines braunen, harzigen Productes, welche durch Filtriren entfernt werden. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure die γ-Chlorfurfurpentinsäure in hellgelben Flocken aus.

Behufs weiterer Reinigung wurde die isolirte Säure mit Thierkohle behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie wurde daraus in hellgelben, verfilzten Nädelchen erhalten, die nach vorherigem Zusammensintern um 168° schmelzen. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroïn.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine rothbraune, ins röthlich violett übergehende Farbenreaction.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,0992 gr Substanz lieferte
0,1965 gr Kohlensäure und
0,0385 gr Wasser.

II. 0,3850 gr Substanz lieferte
0,7650 gr Kohlensäure und
0,1350 gr Wasser.

III. 0,2120 gr Substanz gab
0,1500 gr Chlorsilber.

	Berechnet für $C_9H_7ClO_3$		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_9 =	108	= 54,41	54,01	54,19	—
H_7 =	7	= 3,53	4,30	3,89	—
Cl =	35.5	= 17,88	—	—	17,5
O_3 =	48	= 24.18	—	—	—
	198,5	100,00			

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure bewirkt

Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, der sich in heissem Wasser wenig, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe löst.

Bei der Bestimmung des Kupfers in diesem Salz wurden folgende Zahlen erhalten:

Berechnet für $(C_9H_6ClO_3)_2Cu$	Gefunden:
Cu = 13,85	13,99 pCt.

Silbernitrat erzeugt eine weisse Fällung in heissem Wasser löslich und ziemlich beständig, leicht löslich in Ammoniak.

Eisenchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt eine schwach gelbliche Fällung, in heissem Wasser löslich.

Zinksulfat bewirkt einen schwach gelblichen Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich.

Bleiacetat giebt eine hellgelbe Fällung.

Die Salze der γ-Chlorfurfurpentinsäure mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich.

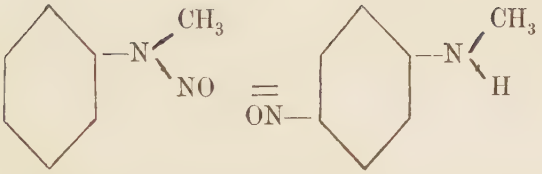
Ein Beitrag zur Kenntniss der Nitrosobasen.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären und secundären Amine führt in der fetten und in der aromatischen Reihe zu ähnlichen Producten. Während die primären Amine der Fettreihe Alcohole ergeben, entstehen in der aromatischen Reihe Phenole, als Zwischenproducte die Diazoverbindungen. Die secundären Amine bilden in beiden Reihen die Nitrosoamine von der allgemeinen Formel $(R)_2N\text{-}NO$, wenn R irgend ein Radical bedeutet.

Die Nitrosamine der aromatischen Reihe sind von Otto Fischer und Ed. Hepp[1]) einer näheren Untersuchung unterzogen worden, nachdem die Beobachtung gemacht war, dass gewisse Nitrosamine unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure eine interessante, moleculare Umlagerung erfahren, indem die NOgruppe vom Stickstoff losgelöst wird und an den Benzolkern wandert.

Auf diese Weise sind die genannten Forscher vom Methylphenylnitrosamin zu dem p-nitrosomethylanilin gelangt, und erläutert das Schema die Umlagerung:

1) Ber. 19, 2991.



Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass der Körper sich wie eine secundäre Base verhält und mit salpetriger Säure ein Nitrosamin bildet, welches die Liebermann'sche Reaction vortrefflich zeigt.

Durch Fortsetzung der interessanten Forschungen wurden noch p-Nitrosoaethylanilin, p-Nitrosoaethylorthotoluidin und p-Nitrosodiphenylamin erhalten, Körper, welche alle eine grüne Farbe zeigten. Die Umlagerung konnte auch durch alkoholische Bromwasserstoffsäure, in geringer Ausbeute durch Alcohol und conc. Schwefelsäure bewirkt werden.

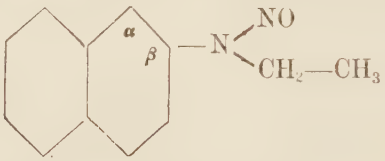
Eine zweite Abhandlung [2]) über die Nitrosoamine umfasste die α-Naphtalin-Abkömmlinge und ergab die vollständige Analogie mit den erst beschriebenen Nitrosaminen, von denen sie sich nur durch die gelbe, braune oder rothe Farbe unterscheiden, während die salzsauren Salze grün sind.

Die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf die β-Naphtylaminderivate lieferte zunächst Nitrosobasen, welche bei weiterer Behandlung mit alkoholischer Salzsäure, oder direct beim Arbeiten in concentrirter Lösung in farblose, kräftige Basen übergehen.

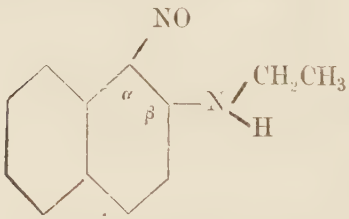
---

2) Ber. 20, 1247.

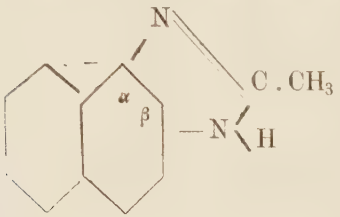
Die Forscher [3]) zogen besonders β-Naphtylaethylnitrosamin in den Kreis ihrer Untersuchungen und erhielten daraus, je nach der Art der Behandlung ein α-Nitroso-β-aethylnaphtylamin und eine Anhydrobase, das Aethenyl-α-β-naphtylendiamin, welches sich identisch erwies mit einem bereits von Liebermann und Jacobson [4]) erhaltenen Körper. Das Schema wird die Bildung der beiden Producte klar machen.

Aus  β-Naphtylaethylnitrosamin

entsteht je nach Umständen

 α-Nitroso-β-aethylnaphtylamin

oder unter Wasserabspaltung die Anhydrobase:

 Aethenyl-α-β-naphtylendiamin.

3) Ber. 20, 2471.

4) Ann. Chem. Pharm. 211, 68.

An der Hand dieser Beobachtungen und Versuche hofften Fischer und Hepp durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosoacetanilid zum Nitrosoanilin zu gelangen, allein dieser Weg führte nicht zum Resultat. Ein Versuch, durch Kochen von Nitrosophenol mit Ammoniak das Nitrosoanilin zu erhalten, eine Reaction, welche Ilinski[5]) mit Erfolg bei Nitroso α naphtol versuchte, aus dem er α-Nitroso-β-naphtylamin erhielt, führte ebenfalls nicht zum Ziel. Wohl aber gelang es, Nitrosoanilin zu gewinnen durch Schmelzen von Nitrosophenol mit essigsaurem Ammoniak und Salmiak.

Auf Grund dieses Resultates erschien es interessant, die Versuche auch auf die homologen Phenole auszudehnen, und auf Anregung des Herrn Professor Otto Fischer nahm ich die Kresole in Angriff. Die Ergebnisse der Untersuchung beehre ich mich, in Folgendem mitzutheilen:

Zur Darstellung der Nitrosotoluidine dienten die entsprechenden Kresole als Ausgangsmaterial, die zunächst in Nitrosokresole übergeführt wurden.

Zur Gewinnung der letzteren benützte ich die Vorschrift von Stenhouse[6]) und Groves und verfuhr nach der Angabe von Bertoni[7]) für Nitroso-m-kresol.

1 Theil m-Kresol wurde in c. 30 Theilen Wasser suspendirt und dazu unter Eiskühlung und be-

5) Ber. 17, 2581; 19, 340.
6) Ann. 188, 354.
7) Gaz. 12, 203.

ständigem Umrühren, um die Temperatur möglichst bei 0° zu erhalten, etwas mehr als die berechnete Menge Nitrosylsulfat durch einen in die Flüssigkeit tauchenden Tropftrichter zugegeben. Ist die Nitrosylschwefelsäure ungefähr zur Hälfte eingetragen, so beginnt die Ausscheidung des Nitrosokresols in bräunlich gelben Flocken, vermischt mit den bei diesem Verfahren stets auftretenden harzigen Producten. Nach beendigter Operation empfiehlt es sich, bald das abgeschiedene Nitrosokresol abzusaugen und auszuwaschen, um zu vermeiden, dass das ganze Product verharzt. Dasselbe wurde gereinigt, ähnlich der Angabe von ter Meer[8]) für Nitrosophenol. Man behandelt die Masse mit verdünntem Ammoniak, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist, filtrirt von dem rückständigen, schmierigen Product ab und schüttelt mit Thierkohle gut durch. Die filtrirte tief rothbraune Lösung wird in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, aus der das Nitroso-m-Kresol sich als hellgelber Niederschlag ausscheidet. Die Ausbeute ergab c. 50 % des angewandten m-Kresols.

Nitroso-o-Kresol nach der Angabe von Nölting und Kohn[9]) wurde in derselben Weise dargestellt und lieferte c. 35—40 % Ausbeute.

---

8) Ber. 8 622.
9) Ber. 17, 370.

Nitroso-m-Toluidin.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1.)\\ NH_2 & (3.)\\ NO & (6.)\end{cases}$$

1 Theil Nitroso-m-Kresol wurde mit 15 Theilen trocknen essigsauren Ammoniak und 5 Theilen Chlorammonium gemengt und unter Umrühren c. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Da das Nitroso-m-Kresol schwierig angegriffen wird, ist es zweckmässig, dasselbe mit dem Salmiak innig zu verreiben, und dann das Gemenge dem essigsauren Ammoniak zuzufügen. Das Reactionsgemisch färbt sich allmählich dunkelgrün, und empfiehlt es sich, ab und zu eine Messerspitze gepulverten Ammoniumcarbonates zuzugeben. Durch die entweichende Kohlensäure wird die ganze Masse unter lebhaftem Aufwallen gut durcheinander gemischt und so die Einwirkung erleichtert. Eine bestimmte Zeit für die Dauer der Reaction lässt sich nicht angeben, die Schmelze zeigt einen dunkel bläulichen Schimmer und kommt vollkommen in Fluss. Nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, um die Ausbeute zu verbessern, kam ich zu dem Resultat, dass bei etwas kürzerem Erhitzen der Schmelze die Reaction unvollständig verläuft und die Reingewinnung des Nitroso-m-Toluidins wesentlich erschwert, während bei längerem Erhitzen wahrscheinlich weitere Zersetzung des schon fertigen Productes vor sich geht, und so die Ausbeute sich verringert. Die flüssige Schmelze wird in kaltes Wasser gegossen und unter Umrühren mit etwas Ammoniak versetzt.

Es scheidet sich ein dunkler Niederschlag aus, den man abfiltrirt und trocknet. Das schwach ammoniakalische Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt, und aus diesem erhält man nach dem Abdunsten noch geringe Mengen des Productes. Letzteres wird nebst dem trocknen Niederschlag mit heissem Benzol gut ausgezogen und die Benzollösung unter Kochen mit Thierkohle behandelt. Aus dem braungrünen Filtrat scheidet sich das Nitroso-m-Toluidin beim Erkalten und langsamen Verdunsten in blauen Krystallen ab. Die Ausbeute ergab 10—12 %. Der Körper ist in Wasser etwas löslich mit grüner Farbe, löst sich sehr schön grün und leicht in Alcohol und Aether, ebenso in heissem Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Ligroïn. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich ihn in prachtvollen, stahlblau schimmernden, federförmigen Nadeln, die im durchscheinenden Licht grün sind und bei 178° schmelzen.

In verdünnten Säuren löst sich das Nitroso-m-Toluidin mit gelblich rother Farbe, und beim Erhitzen mit Natronlauge färbt sich die Lösung tief roth, es entweicht reichlich Ammoniak, indem Nitroso-m-Kresol regenerirt wird, das aus der angesäuerten Lösung in Nadeln auskrystallisirt. Zur Analyse wurde der Körper im Luftbade bei 100° getrocknet. Die erhaltenen Zahlen berechnen sich, wie folgt:

I. 0,1825 gr Substanz gaben
0,4120 gr Kohlensäure und
0,1010 gr Wasser.

II. 0,1870 gr Substanz gab
35,5 ccm Stickstoff bei
729 mm Barom. und 21° C.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O$		Gefunden: I.	II.
C_7	= 84	= 61,76	61,57	—
H_8	= 8	= 5,88	6,15	—
N_2	= 28	= 20,59	—	20,71
O	= 16	= 11,77	—	—
	136	100,00		

Nitroso-o-Toluidin.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1.)\\NH_2\ (2.)\\NO\ (5.)\end{cases}$$

1 Theil Nitroso-o-Kresol wurde mit 15 Theilen trocknen essigsauren Ammoniak und 5 Thl. Salmiak in derselben Weise, wie eben beschrieben, auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaction erfolgt hier bedeutend leichter, nach etwa $^1/_2$ Stunde wird die flüssige Schmelze in Wasser gegossen, aus dem sich nach Zusatz von Ammoniak unter Umrühren ein grünlich blau schillerndes Product abscheidet. Man filtrirt, trocknet den Rückstand und gewinnt aus dem ammoniakalischen Filtrat durch Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten noch reichliche Mengen des gebildeten Nitroso-o-Toluidins, da dasselbe in Wasser löslicher ist, als das erst beschriebene Product.

Der gesammte Rückstand wird mit heissem Benzol ausgezogen, mit Thierkohle behandelt, und

beim Erkalten der tief grünen Lösung scheidet sich das Nitroso-o-Toluidin in grünen Nadeln aus, welche dicht zusammengedrängt, das auffallende Licht mit bläulichem Schimmer reflectiren. Die Ausbeute betrug 25% des angewandten Nitroso-o-Kresols. Durch Umkrystallisiren aus Benzol scheidet sich der Körper in concentrisch gruppirten, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln von dunkelgrüner Farbe aus. Er ist ziemlich löslich in Wasser mit grüner Farbe, leicht in Aether, Alcohol, heissem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn.

In Säuren löst sich die Verbindung mit gelbrother Farbe, beim Erhitzen mit Natronlauge giebt die tiefrothe Lösung Ammoniak ab unter Rückbildung von Nitrosokresolnatrium.

Das Nitroso-o-Toluidin zeigt weniger Beständigkeit als die entsprechende m-Verbindung. Beim Erwärmen auf c. 60° beginnt geringe Zersetzung, ein übergelegtes Uhrglas zeigt einen grünen Anflug und die Substanz schwärzt sich. Der Schmelzpunct ergab sich bei 115—116° unter geringer Verpuffung.

Die Analyse der im luftverdünntem Raume über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1600 gr Substanz gab
0,3605 gr Kohlensäure und
0,0860 gr Wasser.

II. 0,192 gr Substanz lieferte
35 ccm Stickstoff bei
736 mm Barom. und 14° C.

Berechnet für $C_7H_8N_2O$		Gefunden:	
		I.	II.
$C_7 = 84$	$= 61{,}76$	61,45	—
$H_8 = 8$	$= 5{,}88$	5,97	—
$N_2 = 38$	$= 20{,}59$	—	20,76
$O = 16$	$= 11{,}77$	—	—
136	100,00		

Reduction und Oxydation der Nitrosotoluidine.

Zur Entscheidung der Stellungsfrage der NO-gruppen zu den NH_2gruppen, und um zu beweisen, dass erstere in Bezug auf letztere die Para-Stellung einnehmen, erschien es zweckmässig, die Nitrosotoluidine zu reduciren, und musste aus beiden dasselbe Toluylendiamin gewonnen werden, welches Nietzki[10]) durch Reduction von o-Amidoazotoluol mit Zinn und Salzsäure erhielt, vom Schmelzpunct 64°, und Paradiamidotoluol genannt hat. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure stiess ich jedoch auf unvorhergesehene Schwierigkeiten. Die Reduction ging unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50—60° glatt vor sich, die reducirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, bis das ausgeschiedene Zinnoxydulhydrat sich wieder gelöst hatte, und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der über Kalihydrat getrockneten Lösung erhielt ich nach dem Abdunsten des Aethers ein aus kugeligen Aggregaten von prismatischen Blättchen bestehendes Product, welches im Reagenzrohr erhitzt, ölig

6) Ber. 10, 832.

destillirte und an den kälteren Theilen krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunct lag um 118°. Eine nähere Untersuchung erwies, dass der Körper Chlor enthielt. Nunmehr versuchte ich die Reduction in der Kälte, bei einer 16—18° nicht übersteigenden Temperatur, allein auch hier gelangte ich zu ähnlichem Resultat, ich erhielt einen bei 98° schmelzenden Körper, der sich ebenfalls chlorhaltig zeigte. Es war also der schon öfter beobachtete Fall eingetreten, dass bei Reduction durch Zinn oder Zink mit mit Salzsäure gleichzeitig chlorhaltige Producte entstehen, ich erinnere nur an die Untersuchungen von Kock[11]) über diese Processe.

Die in beiden Fällen erhaltenen Producte zeigten in vortrefflicher Weise die von Nietzki[12]) angegebene Reaction, in starker Verdünnung bei Anwesenheit geringer Mengen von o-Toluidin mit Eisenchlorid eine intensiv grüne, allmählich ins Tiefblaue übergehende Färbung zu geben. Da nun einerseits die Gewinnung eines reinen Reductionsproductes schwierig ist, indem sich das gebildete Paradiamidotoluol bei Gegenwart von Wasser verändert, und mir andrerseits das kostspielige Ausgangsmaterial nicht in solcher Menge zu Gebote stand, um grössere Quantitäten in Arbeit zu nehmen, so versuchte ich die Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und oxydirte das erhaltene Product, ohne es erst zu isoliren. Die Reduction ging ebenfalls glatt, und die verdünnte schwefelsaure Lösung wurde in

11) Ber. 20, 1569.
12) Ber. 19, 1159.

der Kälte mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat versetzt. Es trat alsbald der characteristische Chinongeruch auf, und nach mehrstündigem Stehen und kurzem Erwärmen auf c. 30° wurde mit Aether extrahirt, die goldgelbe, ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisirt. Ich erhielt so Toluchinon in goldgelben Blättchen, mit allen characteristischen Eigenschaften. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher, bei 70—71°, während Nietzki[13]) 67° und Carstanjen[14]) 69° angeben. Aus beiden Nitrosotoluidinen wurde dasselbe Toluchinon erhalten, indem ich es das eine Mal durch Ausschütteln mit Aether, das andere Mal durch Destilliren mit Wasserdampf isolirte.

Toluchinondioxim.

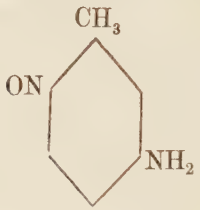
$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ NOH\ (2.\ 3)\\ NOH\ (5.\ 6)\end{cases}$$

Der Umstand, dass aus den beiden Nitroso-Toluidinen dasselbe Toluchinon erhalten wurde, spricht nur für die Wahrscheinlichkeit der Parastellung der NOgruppen zu den NH_2gruppen, ein strieter Beweis ist damit nicht gegeben, da z. B. durch Oxydation von Anilin auch Chinon erhalten wird. Den genügenden Beweis glaube ich aber dadurch zu erbringen, dass ich die Nitrosotoluidine durch Hydroxylaminchlorhydrat in Toluchinondioxime überführte. Beide ergaben nämlich dabei denselben Körper, und ein Blick auf das Schema — welches nur zur Verdeut-

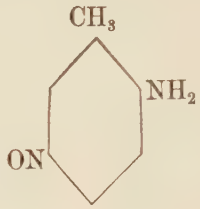
13) Ber. 10, 833.

14) J. pr. [2] 23, 425.

lichung dienen soll, ohne die Theorie der Bindung der Stickstoffgruppen zu berühren — zeigt, dass damit die Parastellnng der NOgruppen erwiesen ist, denn nur in diesem Falle können die Producte identisch sein.

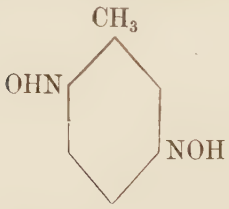


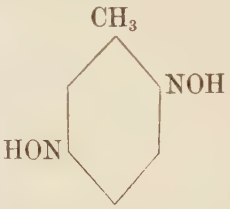
Nitroso-m-Toluidin



Nitroso-o-Toluidin

ergeben das nämliche Toluchinondioxim.





1 Molecul Nitroso-o-Toluidin wurden in verdünntem Alcohol gelöst und die Lösung von $1^1/_2$ Molec. salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte zugefügt. Die anfangs tief dunkelgrüne Lösung färbt sich allmählich heller und nach 12 stündigem Stehen ist sie hellbraun geworden. Beim Verdünnen der alcoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich ein gelber Körper aus. Derselbe löst sich mit Leichtigkeit in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und wird durch Essigsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem, sehr verdünntem Alcohol erhielt ich das Dioxim in mikroscopisch kleinen, hellgelben

Nadeln, die das Aussehen sehr langgezogener, spitzer Rhomben zeigen. Sie lösen sich in heissem Wasser, Alcohol und Aether, sehr wenig in Benzol und Chloroform gar nicht in Ligroin.

Durch Behandeln von Nitroso-m-Toluidin in derselben Weise, erhielt ich den nämlichen Körper mit denselben Eigenschaften und gleichem Schmelzpunct.

Die Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO) + NH_2OH\,HCl = C_6H_3(CH_3)(NOH)(NOH) + NH_4Cl.$$

Das Toluchinondioxim lässt sich ohne Zersetzung über 200° erhitzen, beginnt ungefähr bei 210° sich zu bräunen und wird allmählich schwarz, bis es bei 234° lebhaft verpufft.

Die Analyse der bei 100—110° im Luftbad getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

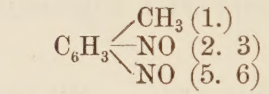
I. 0,1680 gr Substanz gaben
0,3425 gr Kohlensäure und
0,0875 gr Wasser.

II. 0,1560 gr Substanz gaben
0,3180 gr Kohlensäure und
0,0810 gr Wasser.

III. 0,1574 gr Substanz lieferten
22,75 ccm Stickstoff bei
726,5 mm Barom. und 14° C.

	Berechnet		Gefunden:		
	für $C_7H_8N_2O_2$		I.	II.	III.
C_7	= 84	= 55,26	55,60	55,60	—
H_8	= 8	= 5,26	5,79	5,77	—
N_2	= 28	= 18,42	—	—	18,59
O_2	= 32	= 21,06	—	—	—
	152	100,00			

Paradinitrosotoluol.



Die Oxydation der Dioxime in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium ist bereits von Ilinski[15]) bei dem Naphtochinondioxim und von Nietzki und Kehrmann[16]) bei dem Benzochinondioxim beobachtet worden.

Löst man das Toluchinondioxim in verdünnter Natronlauge, so fällt auf Zusatz einer Ferricyankaliumlösung sofort ein gelber Niederschlag. Derselbe zeigte sich in seinem ganzen Verhalten und in seinen Eigenschaften dem von letzt genannten Forschern aus Chinondioxim erhaltenen Paradinitrosobenzol sehr ähnlich.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln theils unlöslich, theils sehr wenig löslich, gelang es nicht, die Verbindung umzukrystallisiren, weshalb ich mich zu seiner Herstellung des reinen Toluchinondioxims

15) Ber. 19, 349.
16) Ber. 20, 615.

bediente und den erhaltenen Niederschlag nach gutem Auswaschen und Trocknen analysirte.

Der als Paradinitrosotoluol aufzufassende Körper besitzt einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch, der zumal beim Kochen mit Wasser deutlich hervortritt, da die Verbindung mit Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigt und an unterchlorige Säure erinnert. Der Körper ist etwas sublimirbar, verträgt aber ein längeres Erhitzen im Luftbade auf c. 60° nicht, sondern zersetzt sich, obgleich er bei der Bestimmung des Schmelzpunctes erst bei 125° sich zu bräunen beginnt, und um 144° unter schwacher Verpuffung schmilzt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1745 gr Substanz lieferte
0,3605 gr Kohlensäure und
0,0700 gr Wasser.

II. 0,1205 gr Substanz gab
19,25 ccm Stickstoff bei
744 mm Barom. und 9° C.

	Berechnet für $C_6H_6O_2Cl_2$		Gefunden: I.	II.
C_7	= 84	= 56,00	56,34	—
H_6	= 6	= 4,00	4,46	—
N_2	= 28	= 18,67	—	18,80
O_2	= 32	= 21,33	—	—
	150	100,00		

Die von Nietzki und Kehrmann beobachtete Wasserstoff addirende Wirkung des Hydroxylamins konnte ich auch bei dieser Verbindung constatiren. Beim Kochen mit einer Lösung von salz-

saurem Hydroxylamin löst sich das Paradinitrosotoluol allmählich auf, der stechende Geruch verschwindet, und aus der heissen Lösung krystallisirt beim Erkalten Toluchinondioxim aus, welches durch den Schmelzpunct identificirt wurde.

Die experimentellen Untersuchungen der vorstehenden Arbeit wurden in ihrem ersten Theil in dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin, in ihrem zweiten Theil in dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt. Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr: Ferd. Tiemann und Herrn Professor Dr. Otto Fischer für ihr liebenswürdiges Wohlwollen und ihren mir nach jeder Richtung hin geleisteten Beistand und Rath meinen wärmsten Dank auszusprechen. Ebenso gebührt den Herren Dr. J. Biedermann und Dr. Carl Paal für ihre freundliche Unterstützung mein aufrichtiger Dank.